

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000182623 A**

(43) Date of publication of application: **30 . 06 . 00**

(51) Int. Cl

H01M 4/64
C25D 1/04
H01M 10/28
H01M 10/40

(21) Application number: **10353213**

(22) Date of filing: **11 . 12 . 98**

(71) Applicant: **NIPPON DENKAI KK**

(72) Inventor: **HARIGAYA KOICHI**
NOGUCHI HIDEO
KOBAYASHI KATSUMI
ASO KAZUYOSHI

(54) **ELECTROLYTIC COPPER FOIL, COPPER FOIL
FOR CURRENT COLLECTOR OF SECONDARY
BATTERY, AND SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolytic copper foil used as a current collector of a secondary battery, excellent in the tensile strength and in the rate of elongation at a room temp. and after being heated and a secondary battery equipped with a current collector consisting of such copper foil excellent in overcharging test characteristics.

SOLUTION: An electrolytic copper foil containing not more than 5 ppm carbon and not more than 3 ppm sulfur is used as a current collector of a secondary battery, which is furnished with a negative electrode and positive electrode of such a structure that an electrode constituting substance layer is formed on the surface of current collector in plane form, wherein at least one of the plane current collectors of the positive and negative electrodes consists of the electrolytic copper foil.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-182623

(P2000-182623A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/64		H 0 1 M 4/64	A 5 H 0 1 7
C 2 5 D 1/04	3 1 1	C 2 5 D 1/04	3 1 1 5 H 0 2 8
H 0 1 M 10/28		H 0 1 M 10/28	Z 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-353213

(22) 出願日 平成10年12月11日 (1998.12.11)

(71) 出願人 000232014

日本電解株式会社

東京都文京区本郷四丁目9番25号

(72) 発明者 張ヶ谷 浩一

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(72) 発明者 野口 英男

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(74) 代理人 100086494

弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解銅箔、二次電池の集電体用銅箔及び二次電池

(57) 【要約】

【課題】 二次電池用の集電体として好適に用いられる常温及び加熱後の引張り強さに優れ、かつ常温及び加熱後の伸び率に優れた電解銅箔、二次電池の集電体として用いた場合、過充電試験特性に優れた二次電池が得られる二次電池の集電体用銅箔及び過充電試験特性に優れた二次電池を提供する。

【解決手段】 銅箔中の炭素含有量が5 p p m以下であり、かつ硫黄含有量が3 p p m以下である電解銅箔、この電解銅箔からなる二次電池の集電体用銅箔及び平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されてなる正極及び負極を備える二次電池において、正極及び負極の平面状集電体の少なくとも一方が上記の電解銅箔である二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅箔中の炭素含有量が5ppm以下であり、かつ硫黄含有量が3ppm以下であることを特徴とする電解銅箔。

【請求項2】 銅箔中の酸素含有量が5ppm以下であり、かつ窒素含有量が0.5ppm以下である請求項1記載の電解銅箔。

【請求項3】 銅箔中の炭素、硫黄、酸素、窒素及び水素の合計含有量が15ppm以下である請求項1又は2記載の電解銅箔。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の電解銅箔からなることを特徴とする二次電池の集電体用銅箔。

【請求項5】 平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されてなる正極及び負極を備える二次電池において、正極及び負極の平面状集電体の少なくとも一方が請求項1、2又は3記載の電解銅箔であることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は引張り強さ、伸び率に優れた電解銅箔、この銅箔からなる二次電池の集電体用銅箔及びこの銅箔を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電子機器の進展は著しく、例えば、電話、ノート型パソコン、カメラ一体型VTR、電子スチルカメラなどが普及し、その電源として、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池、リチウムイオン電池などの二次電池が広く使用されるようになってきた。

【0003】 とりわけ、リチウムイオン電池は、エネルギー密度、作動電圧が大きく、充放電を伴うサイクル寿命特性に優れていることが注目されている。このリチウムイオン電池の構造は、一般に、正極集電体、例えば20 μ m程度の厚さを持つアルミニウム箔の両面に、正極活物質、例えば、 LiCoO_2 の粉末をバインダーと非水溶媒で混練し、ペースト状にしたものを塗布し、乾燥、圧着一体化させた正極と、負極集電体、例えば10 μ m程度の厚さを持つ銅箔を使用して、負極活物質、例えば炭素粉末を正極と同様にバインダーと非水溶媒で混練してペースト状にしたものを塗布し、乾燥、圧着一体化させた負極とからなり、この正極と負極との両極の間に絶縁性を有する多孔質セパレータを介して、順次重ね合わせ、円筒形に巻き上げられている。更にこの両極が円筒内に収納され、非水電解液が注入され、スイッチ素子、安全弁、端子などの部材を設けて二次電池として組み立てられている。

【0004】 前記するように負極集電体には、導電性に優れた金属箔、例えば、銅箔が多用されている。銅箔には製法の異なる圧延銅箔、電解銅箔が知られている。電解銅箔は、圧延銅箔に比べて量産性に優れ、比較的製造

コストも安価である利点から、圧延銅箔と同様に二次電池の負極集電体材料として使用されるようになってきた。

【0005】 電解銅箔は、一般に、硫酸－硫酸銅水溶液を電解液として用い、一定速度で回転する円筒型陰極と、これと対向配置させて設けた陽極との間に前記電解液を供給し、通電しながら回転する陰極面に銅を析出させ、所定厚みとなった銅箔を陰極面上から剥がしとり製造される。

10 【0006】 この電解銅箔の機械的、物理的特性は、当然のことながら、電解液の組成、必要に応じて加えられる各種の薬剤（添加剤）、また、電流密度、電解液供給量などの電解条件に依存し、添加剤を適量添加することにより、引張り強さ、伸び率が制御できることは知られている。

【0007】 ところで、二次電池に強く要請される特性の一つとして、安全性の点から過充電が行われる際、集電体（銅箔）が経時的に劣化し、亀裂を生じたりあるいは破断するなどの不具合が生じないことが必要である。しかしながら、従来の電解銅箔では、過充電後の集電体（銅箔）の破断状態を表す過充電試験特性を十分に満足させることはできなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、二次電池用の集電体として好適に用いられる常温及び加熱後の引張り強さに優れ、かつ常温及び加熱後の伸び率に優れた電解銅箔を提供することにある。

【0009】 本発明の他の目的は、二次電池の集電体として用いた場合、過充電試験特性に優れた二次電池が得られる二次電池の集電体用銅箔を提供することにある。

【0010】 本発明の他の目的は、過充電試験特性に優れた二次電池を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、銅箔中の炭素含有量が5ppm以下であり、かつ硫黄含有量が3ppm以下であることを特徴とする電解銅箔に関する。

【0012】 本発明はまた、上記の電解銅箔からなることを特徴とする二次電池の集電体用銅箔に関する。

40 【0013】 本発明はまた、平面状集電体の表面に電極構成物質層が形成されてなる正極及び負極を備える二次電池において、正極及び負極の平面状集電体の少なくとも一方が上記の電解銅箔であることを特徴とする二次電池に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】 本発明の電解銅箔は、銅箔中の炭素含有量が5ppm以下であり、かつ硫黄含有量が3ppm以下であることを特徴とする。このように銅箔中の炭素含有量及び硫黄含有量を制御することにより、常温及び加熱後の引張り強さに優れ、かつ常温及び加熱後の

チタン製回転ドラムを陰極として、電流密度 50 A/dm^2 、液温 50°C の条件で電解することによって、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔を製造した。得られた銅箔をサンプルとして銅箔中の不純物量の測定及び下記の特性試験を行い、その結果を表1に示す。

(a) 引張り強さ

常温(23°C)及び 130°C で15時間加熱後の引張り強さをJIS C 6511に基づいて測定した。

(b) 伸び率

常温(23°C)及び 130°C で15時間加熱後の伸び率をJIS C 6511に基づいて測定した。

(c) 引き裂き伝播時間

130°C で15時間加熱後の引張り強さ試験(クロスヘッドスピード 2.0 mm/分 、チャートスピード 200 mm/分)における箔の亀裂開始から破断完了までの時間(秒)を測定した。

【0032】(2) リチウムイオン電池の製造

図1は、円筒形リチウムイオン電池の一部断面正面図を示し、1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は正極リード、5は負極リード、6は正極蓋、7は電池缶及び8はガスケットである。

【0033】図1に示すリチウムイオン電池は以下のようにして作製した。正極活物質としては、 LiCoO_2 を90重量部、導電助剤として平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛を5重量部、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5重量部添加して、これにN-メチル-2-ピロリドン(5重量部)を加えて正極用合剤ペーストを調製した。同様に負極活物質としてピッチ系炭素繊維90重量部及び結着剤としてPVDFを10重量部添加して、これにN-メチル-2-ピロリドン(10重量部)混

合して負極用合剤ペーストを得た。

【0034】次に正極用合剤ペーストを厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、 120°C で10分間予備乾燥し、ローラープレスによって電極を加圧成形した後 130°C で15時間真空乾燥し、厚みを $160\text{ }\mu\text{m}$ とした。単位面積当たりの正極合剤(ペーストから溶剤を除いたもの)塗布量は、 25 mg/cm^2 であり、幅が 54 mm で長さが 437 mm の大きさに切り出して正極1を作製した。但し正極1の両端の長さ 10 mm は、正極用合剤が塗布されておらず、アルミニウム箔が露出

されており、この一方に正極リード4を、超音波接合によって圧着した。

【0035】一方負極用合剤ペーストを、厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ の実施例1で得た銅箔の両面に塗布し、その後 120°C で10分間予備乾燥し、ローラープレスによって電極を加圧成形した後 130°C で15時間真空乾燥し、厚みを $200\text{ }\mu\text{m}$ とした。単位面積当たりの負極用合剤(ペーストから溶剤を除いたもの)の塗布量は、 13 mg/cm^2 であり、幅が 56 mm で長さが 480 mm の大きさに切り出して、負極2を作製した。これを正極1と同

様に、負極2の長さ 10 mm の部分は、負極用合剤が塗布されておらず、銅箔が露出しており、この一方に負極リード5を超音波接合により圧着した。

【0036】セパレータ3は、厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ 、幅が 58 mm のポリエチレン製の微孔膜を用いた。次いで図1に示すように正極1、セパレータ3、負極2及びセパレータ3の順で重ね合わせ、これを捲回して電極群とした。これを電池缶に挿入して、負極リード5を缶底に溶接し、正極蓋6を加締るための絞部を設けた。この後体積比で1:1の炭酸エチレンと炭酸ジメチルの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットルで溶解させた電解液を電池缶7に注入した後、正極リード4を正極蓋6に溶接した後、正極蓋6をとりつけてリチウムイオン電池を得た。

【0037】過充電試験

得られたリチウムイオン電池を用いて、直流 2 A で40分間及び直流 3 A で30分間の過充電後、それぞれ電池を解体し、負極銅箔の巻き終わり箇所($5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 、 25 cm^2)を目視観察し銅箔破れの有無を調べその個数を測定した。その結果を表1に示す。

【0038】実施例2

電解銅箔の製造において、硫酸銅溶液(電解液)を作製するにあたり、銅線の焼成処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして電解銅箔を製造した。この銅箔を用いて、実施例1と同様に銅箔中の不純物量の測定及び(a)引張り強さ、(b)伸び率、(c)引き裂き伝播時間の各特性試験を行い、その結果を表1に示した。また、この銅箔を用いて実施例1と同様にしてリチウムイオン電池を製造し、実施例1と同様に過充電試験を行いその結果を表1に示した。

【0039】実施例3

電解銅箔の製造において、硫酸銅溶液(電解液)を作製するにあたり、銅線の酸洗処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして電解銅箔を製造した。この銅箔を用いて、実施例1と同様に銅箔中の不純物量の測定及び(a)引張り強さ、(b)伸び率、(c)引き裂き伝播時間の各特性試験を行い、その結果を表1に示した。また、この銅箔を用いて実施例1と同様にしてリチウムイオン電池を製造し、実施例1と同様に過充電試験を行いその結果を表1に示した。

【0040】比較例1

電解銅箔の製造において、硫酸銅溶液(電解液)を作製するにあたり、銅線に焼成処理及び酸洗処理を行わなかったこと、及び電解液にゼラチンを 0.5 ppm 含有させたこと以外は、実施例1と同様にして電解銅箔を製造した。この銅箔を用いて、実施例1と同様に銅箔中の不純物量の測定及び(a)引張り強さ、(b)伸び率、

(c)引き裂き伝播時間の各特性試験を行い、その結果を表1に示した。また、この銅箔を用いて実施例1と同様にしてリチウムイオン電池を製造し、実施例1と同様

に過充電試験を行いその結果を表1に示した。

【0041】比較例2

電解銅箔の製造において、硫酸銅溶液（電解液）を作製するにあたり、電解液にゼラチンを3ppm、塩素イオンを20ppm含有させたこと以外は、実施例1と同様にして電解銅箔を製造した。この銅箔を用いて、実施例1と同様に銅箔中の不純物量の測定及び（a）引張り強さ、（b）伸び率、（c）引き裂き伝播時間の各特性試験を行い、その結果を表1に示した。また、この銅箔を用いて実施例1と同様にしてリチウムイオン電池を製造し、実施例1と同様に過充電試験を行いその結果を表1に示した。

【0042】比較例3

電解銅箔の製造において、硫酸銅溶液（電解液）を作製するにあたり、電解液にゼラチンを10ppm含有させ

たこと以外は、実施例1と同様にして電解銅箔を製造した。この銅箔を用いて、実施例1と同様に銅箔中の不純物量の測定及び（a）引張り強さ、（b）伸び率、

（c）引き裂き伝播時間の各特性試験を行い、その結果を表1に示した。また、この銅箔を用いて実施例1と同様にしてリチウムイオン電池を製造し、実施例1と同様に過充電試験を行いその結果を表1に示した。

【0043】比較例4

市販の厚さ10 μ mの圧延銅箔[C1100（JIS H 3110、タフピッチ銅）、Cu99.90%以上]を用いて実施例1と同様にしてリチウムイオン電池を製造し、実施例1と同様に評価試験を行いその結果を表1に示した。

【0044】

【表1】

	銅箔中不純物含有量 (ppm)					
	C	S	O	N	H	合計
実施例1	1.9	1.8	3.5	0.4	0.5	8.1
実施例2	2.8	1.8	3.6	0.5	0.5	9.2
実施例3	3.8	1.8	3.5	0.4	0.5	10.0
比較例1	7.9	2.2	4.2	0.9	0.6	15.8
比較例2	9.3	2.3	10.6	1.5	0.9	24.6
比較例3	46.4	15.0	88.5	19.0	9.0	177.9
比較例4	—	—	—	—	—	—

	引張り強さ (kgf/mm ²)		伸び率 (%)		引き裂き 伝播時間 (秒)	過充電試験 箔破れ数 (個)	
	常温	加熱後	常温	加熱後	加熱後	2.0A	3.0A
実施例1	57.1	23.2	7.0	26.6	9.0	0	0
実施例2	57.8	24.0	6.8	25.6	8.2	0	0
実施例3	59.2	24.1	6.8	25.1	8.0	2	3
比較例1	36.7	32.0	12.0	15.8	0.2	15	18
比較例2	37.8	37.0	8.7	8.5	0.2	52	53
比較例3	56.1	53.2	5.2	3.9	0.1	49	52
比較例4	42.0	15.9	1.4	12.8	7.8	3	6

実施例1～3において、本発明の電解銅箔は銅箔中の不純物の合計量が15ppm以下に低減されているので、銅箔特性の引張り強さ、伸び率を同時に高めている。特に常温引張り強さが55kgf/mm²以上、加熱後伸び率が25%以上を保持している。また、引き裂き伝播

時間が長く、かつ電池の過充電試験において破断防止に優れている。

【0045】一方、比較例1～3においては、銅箔中の不純物の合計量が15ppmを超えていることから常温及び加熱後における引張り強さ、伸び率を本発明のよう

に高められず、二次電池としての過充電試験から明らか
なように、信頼性を欠くものである。また、比較例 4
(圧延銅箔)では、特に加熱後の引張り強さ及び常温伸
び率が本発明の銅箔に比べて低い傾向を示し、過充電試
験の評価では本発明の銅箔を使用したものより若干劣っ
ていることが判った。

【0046】

【発明の効果】本発明の電解銅箔は、常温及び加熱後の
引張り強さに優れ、かつ常温及び加熱後の伸び率に優
れ、二次電池用の集電体銅箔として好適に用いられる。

【0047】また、本発明の二次電池用の集電体銅箔を
用いると、過充電試験特性に優れた二次電池を得ること
ができる。

【0048】また、本発明の二次電池は、過充電試験特

性特性に優れたものである。

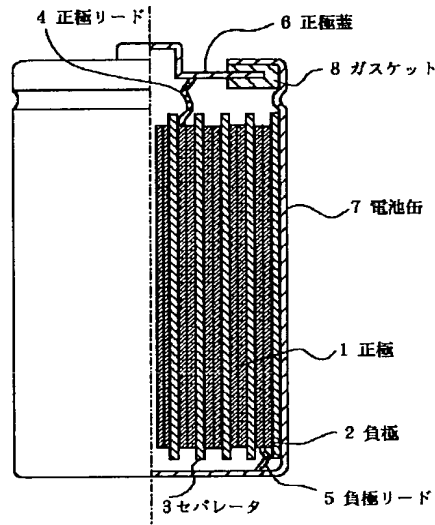
【図面の簡単な説明】

【図1】円筒形リチウムイオン電池の一部断面正面図で
ある。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極リード
- 5 負極リード
- 6 正極蓋
- 7 電池缶
- 8 ガasket

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 勝己
茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株
式会社下館工場内
(72)発明者 阿曾 和義
茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株
式会社下館工場内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS10 CC01 EE01 EE08
HH01
5H028 AA01 CC20 EE01 HH01
5H029 AJ02 AK03 AK19 AL06 AL12
AL16 AM01 AM03 AM05 AM07
AM16 BJ02 BJ14 DJ07 EJ01
HJ01